

## Method for the production of 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroethane under high pressure.

Patent Number: EP0407990

Publication date: 1991-01-16

Inventor(s): CREMER HANS ROBERT DR (DE); LENDLE WILHELM DR (DE); SIEGEMUND GUENTER DR (DE)

Applicant(s): HOECHST AG (DE)

Requested Patent:  EP0407990, B1

Application Number: EP19900113196 19900711

Priority Number(s): DE19893923248 19890714

IPC Classification: C07C17/10; C07C19/08

EC Classification: C07C17/10

Equivalents:  DE3923248, ES2045670T, JP2846713B2,  JP3052832

### Abstract

The invention relates to a method for the production of 1,1,1-trifluoro-2,2-dichloroethane by chlorination of 1,1,1-trifluoro- 2-chloroethane, in which the chlorination is carried out under high pressure. The pressure is preferably 10 to 400 bar, in particular 50 to 250 bar. In the case of thermal initiation of the reaction it is preferably carried out at 200 to 300 DEG C. In the case of initiation by radical starters, the reaction is preferably carried out at 150 to 250 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



(19) Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 407 990 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90113196.1

(61) Int. Cl. 5: **C07C 19/08, C07C 17/10**

(22) Anmeldetag: 11.07.90

(30) Priorität: 14.07.89 DE 3923248

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.01.91 Patentblatt 91/03

Postfach 80 03 20

D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(72) Erfinder: Cremer, Hans Robert, Dr.

Pappelstrasse 1

D-5014 Kerpen(DE)

Erfinder: Siegemund, Günter, Dr.

Frankfurter Strasse 21

D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

Erfinder: Lendle, Wilhelm, Dr.

Hirschpfad 5

D-6232 Bad Soden am Taunus(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan unter erhöhtem Druck.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan durch Chlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan, bei dem die Chlorierung unter erhöhtem Druck durchgeführt wird. Der Druck beträgt vorzugsweise 10 bis 400 bar, insbesondere 50 bis 250 bar. Bei thermischer Initiierung der Reaktion arbeitet man vorzugsweise bei 200 bis 300 °C. Bei der Initiierung durch Radikalstarter arbeitet man vorzugsweise bei 150 bis 250 °C.

EP 0 407 990 A1

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,1,1-TRIFLUOR-2,2-DICHLORETHAN UNTER ERHÖHTEM DRUCK

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan (R 123) durch Chlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan (R 133a).

1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan (R 123) gilt als potentieller Ersatzstoff für den vollhalogenierten Fluorchlor Kohlenwasserstoff Fluortrichlormethan (R 11), dessen Produktion und Verbrauch wegen des Verdachts einer Schädigung der Ozonschicht eingeschränkt werden muß. R 123 liefert einen geringeren Beitrag zum Treibhauseffekt und hat aufgrund seines Abbauverhaltens in den unteren Atmosphärenschichten ein erheblich niedrigeres Ozongefährdungspotential. Seine Hauptverwendung findet es als Verschäumungsmittel in der Kunststoffverarbeitung und als Reinigungsmittel.

Man erhält 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan ( $\text{CF}_3\text{-CHCl}_2$ ) gemäß US-A-3,755,477 durch Umsetzung von Perchloryethylen mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bei Temperaturen von  $360^\circ\text{C}$  an Chrom-Katalysatoren. Nachteilig bei diesem Verfahren sind neben der raschen Desaktivierung der Katalysatoren die geringe Ausbeute an  $\text{CF}_3\text{-CHCl}_2$  sowie die große Anzahl der wirtschaftlich nicht verwendbaren Nebenprodukte. Zudem ist bei dieser Arbeitsweise nicht auszuschließen, daß sich destillativ nicht abtrennbare, aus toxikologischer Sicht fragwürdige Dichlortrifluorethan-Isomere (z.B. R 123a) bilden.

Eine weitere Darstellungsmethode von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan ist die in der US-A-4,060,469 beschriebene Photochlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan in der Gasphase. Nachteil dieses Verfahrens ist die sehr geringe Lichtquantenausbeute und der geringe Umsatz. Laut US-A-4,145,368 und US-A-4,192,822 kann die Ausbeute an R 123 zwar erhöht werden, wenn man die Reaktionsprodukte bei  $350^\circ\text{C}$  über Chromoxyfluorid-Katalysatoren leitet. Aber auch mit dieser Verfahrensvariante läßt sich die Ausbeute nur auf maximal 14% steigern. Hinzu kommt, daß die verwendeten Cr-O-F-Katalysatoren nicht nur die Dismutierungsreaktion katalysieren, sondern daß auch Dismutierungs-, Isomerisierungs- und Eliminierungsreaktionen an ihnen stattfinden und somit in erheblichem Maße wirtschaftlich nicht verwertbare Nebenprodukte bei dieser Arbeitsweise anfallen.

Weiterhin ist bekannt, daß 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan über die thermische Chlorierung von 1,1,1-Trifluorethan zugänglich ist. Wie E.T. Mcatee et al., Ind. and Engineering Chem., 39, Seiten 409-411 (1947) berichten, wird 1,1,1-Trifluorethan bei  $497^\circ\text{C}$  mit der 1,1-molaren Chlormenge umgesetzt (Seite 411 und Tabelle III). Dieses Verfahren ist jedoch für eine industrielle Darstellung von R 123 ungeeignet, da weniger als die Hälfte des eingesetzten Chlors abreagiert und R 123 unter den Reaktionsbedingungen in dem Produktgemisch nur ein Nebenprodukt darstellt. Unter den angegebenen Bedingungen treten neben dem vollhalogenierten Hauptprodukt  $\text{CF}_3\text{-CCl}_3$  auch unerwünschte Abbauprodukte (z.B.  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ) im Produktspektrum auf.

Es bestand daher die Aufgabe, ein im industriellen Maßstab vorteilhaft durchzuführendes Verfahren zur effizienten und wirtschaftlichen Herstellung von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan durch Chlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan, dadurch gekennzeichnet, daß die Chlorierung unter erhöhtem Druck durchgeführt wird.

Unter Normaldruck findet die Chlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan im allgemeinen erst bei Temperaturen oberhalb  $380^\circ\text{C}$  und auch dann nur unvollständig statt. Um so überraschender war die Feststellung, daß durch Anwendung von erhöhtem Druck die Chlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan schon bei viel tieferen Reaktionstemperaturen mit hohen Umwandlungsraten und hoher Selektivität durchgeführt werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan in isomerenreiner Form erhalten, und es fällt 1,1,1-Trifluor-2,2,2-trichlorethan als praktisch einziges Nebenprodukt an. Hierbei treten somit weder unerwünschte Abbaureaktionen (C-C-Spaltungen) noch andere störende Nebenreaktionen auf.

Das Arbeiten unter Druck nach der vorliegenden Erfindung hat gegenüber der drucklosen Chlorierung den Vorteil, daß neben der höheren Selektivität der Umsatz wesentlich größer ist und sich höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen lassen. Das eingesetzte Chlor reagiert vollständig ab und braucht daher nicht anschließend aus dem Produktgemisch abgetrennt zu werden.

Zur Durchführung des Verfahrens werden vorzugsweise Drücke von 10 bis 400 bar und insbesondere von 50 bis 250 bar angewandt.

Die Reaktionskomponenten können beim erfindungsgemäßen Verfahren überkritisch oder flüssig vorliegen.

Weiterhin kann die Chlorierung in einem inerten Lösungsmittel, welches die flüssige Phase bildet, durchgeführt werden, wodurch der Druck und die Temperatur natürlich in einem etwas weiteren Bereich als beim lösungsmittelfreien Arbeiten variiert werden kann und sich ein günstiger Verdünnungseffekt erzielen

läßt.

Vorteilhafterweise werden in diesem Fall Lösungsmittel eingesetzt, deren kritische Temperaturen oberhalb der angewandten Reaktionstemperaturen liegen und die unter den Chlorierungsbedingungen inert sind. Besonders günstig sind Chlorkohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe, vorzugsweise Tetrachlormethan und Trichlortrifluorethan.

- 5 Das Verfahren kann thermisch oder chemisch eingeleitet (Initiiert) werden.  
Bei der thermischen Initiierung arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen von 150 bis 400 °C, vorzugsweise 200 bis 300 °C. Bei der chemischen Initiierung arbeitet man im allgemeinen bei Temperaturen von 100 bis 300 °C, vorzugsweise 150 bis 250 °C.
- 10 Im Falle der chemischen Initiierung finden die für die Chlorierungen bekannten Initiatoren Verwendung. Beispielsweise können hier Diazoverbindungen, wie 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril, oder auch Peroxidverbindungen, wie Laurylperoxid und Benzoylperoxid, eingesetzt werden.  
Das Verfahren erzielt sehr gute Umsätze bei Initiatormengen von  $1 \times 10^{-2}$  bis  $1 \times 10^{-6}$ , bevorzugt von  $1 \times 10^{-3}$  bis  $1 \times 10^{-5}$  mol Initiator pro mol Chlor. Höhere Konzentrationen an Initiator (Radikalstarter) sind möglich, aber für einen guten Verfahrensverlauf nicht notwendig.
- 15 Das vorliegende Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei diskontinuierlicher Reaktionsführung wird das Chlor gasförmig oder flüssig und das 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan flüssig, mit oder ohne Lösungsmittel, in den Druckreaktor eingebracht. Im Falle der Verwendung von Radikalstartern können diese direkt in das Druckgefäß zugegeben werden, vorzugsweise werden sie in 20 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan, oder ggf. dem Lösungsmittel gelöst. Der entsprechende Reaktionsdruck ergibt sich aus den Stoffmengen der Einsatzstoffe und der Reaktionstemperatur. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird der Druck außer durch die Temperatur durch Einpumpen der Reaktionskomponenten erzeugt und durch ein Entspannungsventil konstant gehalten.
- 25 Nach Verlassen der Reaktoren werden die Produkte entspannt, der entstehende wasserfreie Chlorwasserstoff abgetrennt und rektifiziert, wobei nicht umgesetztes 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan im Kreis geführt und erneut eingesetzt werden kann.
- 30 Als Reaktormaterial hat sich Nickel bewährt. Dabei ist Reinnickel zu bevorzugen, jedoch finden auch hochnickelhaltige Stähle und Speziallegierungen als Werkstoffe Verwendung.  
Bei der industriellen Anwendung des erfundungsgemäßen Verfahrens sind diverse Reaktorformen möglich. Beispielsweise können Rührkessel, Reaktionskaskaden und Rohrreaktoren eingesetzt werden, vorzugsweise Rohrreaktoren.
- 35 Das Molverhältnis Chlor/R 133a sollte im allgemeinen etwa 0,02-1,0 betragen. Wenn hohe Selektivität erwünscht ist, wählt man vorzugsweise ein Molverhältnis von 0,02-0,4. Falls dagegen hoher Umsatz erwünscht ist wählt man vorzugsweise ein Molverhältnis von 0,4-1,0.
- 40 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.  
Die Produktzusammensetzungen wurden gaschromatographisch analysiert und zusätzlich  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozente.

#### 40 Beispiel 1

- Ein mit Reinnickel ausgekleideter Autoklav von 1 Liter Inhalt wurde unter Feuchtigkeitsausschluß mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan und Chlor beschickt. Mittels einer Mantelheizung wurde der Autoklav auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und die Reaktorinnen-45 temperatur während des Versuchs konstant gehalten. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Nach der Chlorwasserstoff-Abtrennung erfolgte die Produktcharakterisierung und die destillative Aufarbeitung.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

50

55

Tabelle 1

	Molverhältnis Chlor/R 133a			
	0,27	0,51	0,58	
5	Temperatur: (°C)	250	250	250
10	Druck: (bar)	120	127	122
15	Reaktionszeit: (h)	1	1	1
20	Edukte:			
25	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Cl (g)	280	237	225
30	Chlor (g)	45	72	78
35	Produkte:			
40	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Cl (%)	70,1	51,5	47,0
45	CF <sub>3</sub> -CHCl <sub>2</sub> (%)	24,9	35,0	36,0
50	CF <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub> (%)	4,7	13,5	17,0
55	Andere (%)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
60	Umsatz:			
65	Chlor (%)	> 99	> 99	> 99
70	R 133a (%)	24,4	40,9	45,1
75	Selektivität:			
80	R 123 (%)	83,3	72,2	67,9

**Beispiel 2**

In das im Beispiel 1 beschriebene Druckgefäß wurden 2 mol Tetrachlormethan als inertes Lösungsmittel vorgelegt und die Edukte 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan und Chlor zudosiert. Während der Aufheiz- und Reaktionsdauer wurde mittels einer Schüttelvorrichtung die gute Durchmischung der Reaktionsprodukte gewährleistet. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit erfolgte die destillative Aufarbeitung.

In der Tabelle 2 sind die Resultate aufgelistet.

40

45

50

55

Tabelle 2

	Molverhältnis Chlor/R 133a		
	0,26	0,24	
5	Temperatur: (°C)	200	220
10	Druck: (bar)	62	70
15	Reaktionszeit (h)	3	1
20	Edukte:		
25	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Cl (g)	280	280
30	Chlor (g)	43	40
35	Lösungsmittel:		
40	CCl <sub>4</sub> (g)	363	363
45	Produkte: (ohne Tetra)		
50	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Cl (%)	70,9	73,0
55	CF <sub>3</sub> -CHCl <sub>2</sub> (%)	25,0	23,4
60	CF <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub> (%)	4,0	3,5
65	Andere (%)	< 0,1	< 0,1
70	Umsatz:		
75	Chlor (%)	> 99	> 99
80	R 133a (%)	23,7	21,8
85	Selektivität:		
90	R 123 (%)	85,9	86,7

## 35 Beispiel 3

In 2 mol Tetrachlormethan wurden 100 mg 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril gelöst und die Lösung in den in Beispiel 1 beschriebenen Autoklavnen eingebracht. Anschließend wurde 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan und Chlor zugesetzt und die Reaktion bei 180 °C durchgeführt. Nach der Produktaufarbeitung waren die Resultate wie folgt:

45

50

55

Tabelle 3

	Molverhältnis Chlor/R 133a	
	0,26	0,44
5	Temperatur: (°C)	180
	Druck: (bar)	50
10	Reaktionszeit: (h)	1
	Edukte:	
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Cl (g)	280
	Chlor (g)	43
15	Radikalstarter:	
	(2,2'-Azoisobuttersäuredimitril) (mg)	100
	Lösungsmittel:	
20	CCl <sub>4</sub> (g)	363
	Produkte: (ohne Tetra)	
	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> Cl (%)	71,6
	CF <sub>3</sub> -CHCl <sub>2</sub> (%)	24,3
25	CF <sub>3</sub> -CCl <sub>3</sub> (%)	4,0
	Andere (%)	< 0,1
	Umsatz:	
	Chlor (%)	> 99
30	R 133a (%)	23,0
	Selektivität:	
	R 123 (%)	85,6
		74,4

35

**Ansprüche**

- 40 1. Verfahren zur Herstellung von 1,1,1-Trifluor-2,2-dichlorethan durch Chlorierung von 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan, dadurch gekennzeichnet, daß die Chlorierung unter erhöhtem Druck durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch überkritisch oder in flüssiger Phase vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase durch Druck aufrecht erhalten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase durch ein Lösungsmittel gebildet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel ein Chlorkohlenwasserstoff, ein Fluorkohlenwasserstoff oder ein
- 50 Fluorchlorkohlenwasserstoff eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Tetrachlormethan oder 1,1,1-Trifluor-2,2,2-trichlorethan eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 10 - 400 bar arbeitet.
- 55 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drücken von 50 bis 250 bar arbeitet.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorierung thermisch initiiert und bei Temperaturen von 150 bis 400 °C arbeitet.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß maß die Chlorierung durch Radikalstarter initiiert und bei Temperaturen von 100 bis 300 °C arbeitet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Chlorierung durch Radikalstarter initiiert und bei 150 bis 250 °C arbeitet.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalstarter eine Diazoverbindung oder eine Peroxidverbindung verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalstarter 2,2'-Azoisobutter-säuredinitril verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis
- 10 Chlor/1,1,1-Trichlor-2-chlorethan zwischen 0,02 und 1,0 liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung kontinuierlich durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER  
RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 3196

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-2 755 828 (ALLIED CHEMICAL CORP.) " Anspruch 1 " & US-A-4060469 (Kat. D) -----	1	C 07 C 19/08 C 07 C 17/10
A	US-A-4 614 572 (HOLBROOK) " Spalte 3, Zeilen 28-34; Anspruch 1 " -----	1,10-13	
A	GB-A-9 048 31 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) " Spalte 1, Zeilen 11-91 " -----	1,10-13	
A	US-A-2 861 032 (SCHERER) " Spalte 1, Zeilen 55-71; Beispiel 3 " -----	1-6	
A	Houben-WEYL: "METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE" 4. Auflage, Band V/3, Seiten 594-599, 1962, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, DE " Seite 596, Zeilen 8-14 " -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C 07 C 19/00 C 07 C 17/00			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Berlin	23 Oktober 90	PROBERT C.L.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Übereinstimmendes Dokument